

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-201409  
 (43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.CI. C08L101/02  
 B32B 27/18  
 B60J 1/00  
 B60J 5/00  
 B60K 15/03  
 B60R 1/06  
 B60R 13/02  
 B60R 13/04  
 B60R 19/03  
 B60S 1/38  
 B62D 25/02  
 B62D 25/06  
 B62D 25/10  
 B62D 25/16  
 B65D 1/09  
 C08K 9/00

(21)Application number : 2002-188414

(71)Applicant : UNIV NIHON  
 TAMA TLO KK  
 NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.2002

(72)Inventor : YANO SHOICHIRO  
 SAWAGUCHI TAKASHI  
 CHIKASAWA MASATOSHI  
 TAKEI TAKASHI  
 ITO TOMOHIRO  
 NAKAJIMA MASAO  
 KIYONO TAKASHI  
 KAI YASUAKI  
 TORII SHINKICHI  
 HANADA KOICHI  
 SUZUKI KATSUHIKO  
 UESUGI KENJI

(30)Priority

Priority number : 2001334592 Priority date : 31.10.2001 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION AND THERMOPLASTIC RESIN LAMINATE USING THE SAME AND  
 METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having excellent transparency, impact strength, rigidity and surface hardness and a vehicular member using the resin composition.

SOLUTION: The resin composition is obtained by dispersing a silica compound having silanol groups on the surface in which a part of the silanol groups are



subjected to a hydrophobizing treatment in a copolymer composed of an unsaturated monomer having a functional group capable of forming hydrogen bonds to the silanol groups and an acrylic or a methacrylic acid monomer. A sufficient amount of the silica compound can be compounded in the copolymer by the hydrophobizing treatment. Interfacial interaction between the copolymer and the silica compound can be stabilized by the hydrogen bonds to the silanol groups. A thermoplastic resin laminate having excellent appearance quality can be obtained by using the composition and applied to exterior vehicular trim parts.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 23.06.2005  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-201409  
(P2003-201409A)

(43)公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51)Int.Cl.  
C 08 L 101/02  
B 32 B 27/18  
B 60 J 1/00  
5/00  
B 60 K 15/03

識別記号

F I  
C 08 L 101/02  
B 32 B 27/18  
B 60 J 1/00  
5/00  
B 60 R 1/06

テマコード(参考)  
3 D 0 0 3  
Z 3 D 0 0 4  
G 3 D 0 2 3  
Z 3 D 0 2 5  
D 3 D 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 23 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2002-188414(P2002-188414)  
(22)出願日 平成14年6月27日 (2002.6.27)  
(31)優先権主張番号 特願2001-334592(P2001-334592)  
(32)優先日 平成13年10月31日 (2001.10.31)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 899000057  
学校法人日本大学  
東京都千代田区九段南四丁目8番24号  
(71)出願人 800000080  
タマティーエルオーワー株式会社  
東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク  
エアビル11階  
(71)出願人 000003997  
日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
(74)代理人 100072349  
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

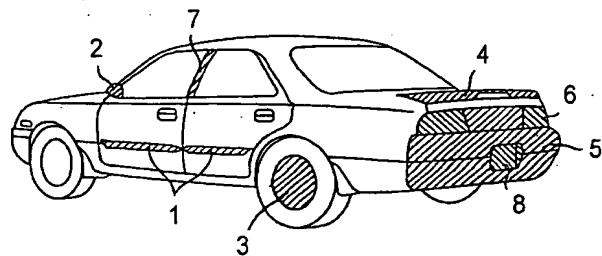
最終頁に統く

(54)【発明の名称】樹脂組成物およびそれを用いた熱可塑性樹脂積層体とそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 透明性、衝撃強度、剛性および表面硬度に優れる樹脂組成物やこれを用いた車両用部材の提供を目的とする。

【解決手段】 シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不飽和单量体と(メタ)アクリル酸系单量体とかなる共重合体に、表面にシラノール基を有しあつその一部が疎水化処理されたシリカ化合物を分散させた樹脂組成物を用いる。疎水化処理によって該共重合体中に十分量のシリカ化合物を配合することができ、しかもシラノール基との水素結合によって共重合体とシリカ化合物との界面相互作用を安定にすることができる。該組成物を用いると、外観品質に優れる熱可塑性樹脂積層体が得られ、これを使用することで車両用外装部品に応用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基と水素結合し得る官能基を有する不饱和单量体(a)と該不饱和单量体(a)と共に重合可能な他の单量体(b)との共重合体(A)に、表面に水酸基を有しつつその一部が疎水化処理された酸化化合物(B)を分散させたものである樹脂組成物。

【請求項2】 該不饱和单量体(a)が、シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不饱和单量体であつて、該酸化化合物(B)が、表面にシラノール基を有しつつその一部が疎水化処理されたシリカ化合物である、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 該他の单量体(b)が、メタクリル系单量体および/またはアクリル系单量体である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 該不饱和单量体(a)の有する官能基が、水酸基、アミド基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基のいずれかであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 該不饱和单量体(a)が、共重合体(A)に対して0.1～30質量%の範囲で含有するものである、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 上記他の单量体(b)が、メチルメタクリレートを主成分とするものである、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 該酸化化合物(B)が、該樹脂組成物中に0.1～50質量%の範囲で含有するものである、請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 該シリカ化合物の長径が、380nm以下であることを特徴とする、請求項2～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項9】 上記シリカ化合物の長径が、1～200nmであることを特徴とする、請求項8記載の樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物と、熟可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熟可塑性樹脂積層体であつて、該樹脂組成物と熟可塑性樹脂(D)とが交互に積層されていることを特徴とする熟可塑性樹脂積層体。

【請求項11】 該樹脂組成物と該熟可塑性樹脂(D)とが熟溶着されていることを特徴とする請求項10記載の熟可塑性樹脂積層体。

【請求項12】 該熟可塑性樹脂(D)がポリカーボネット樹脂であることを特徴とする請求項10または11に記載の熟可塑性樹脂積層体。

【請求項13】 積層数が3層以上の奇数であつて、該積層体の最上層および最下層が共に該樹脂組成物で、または熟可塑性樹脂(D)で構成されていることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の熟可塑性樹脂

積層体。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物または熟可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板または樹脂ウインドウ。

【請求項15】 シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不饱和单量体と、メタクリル系单量体および/またはアクリル系单量体との混合溶液に、表面にシラノール基を有しつつその一部が疎水化処理された酸化化合物を混合し、次いで該不饱和单量体と該メタクリル系单量体および/またはアクリル系单量体を重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項16】 加熱成形および/または加圧成形により積層することを特徴とする請求項10～13のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項17】 請求項10～13記載の積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形することを特徴とする、車両用内外装部品成形体の製造方法。

【請求項18】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム。

【請求項19】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ドアミラーステイ。

【請求項20】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ピラー。

【請求項21】 透明部と不透明部を有する樹脂成形体において、少なくとも透明部が請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体。

【請求項22】 透明部と不透明部が一体成形されたことを特徴とする請求項21記載の樹脂成形体。

【請求項23】 不透明部が樹脂中に分散した顔料により着色され形成されることを特徴とする請求項21または22記載の樹脂成形体。

【請求項24】 上記樹脂成形部品の不透明部が成形前あるいは成形後に塗装もしくは印刷され形成されることを特徴とする請求項21または22記載の樹脂成形体。

【請求項25】 上記樹脂成形部品の不透明部が着色シートを用いて形成されることを特徴とする請求項21または22記載の樹脂成形体。

【請求項26】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウインドウ。

【請求項27】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ミラー。

【請求項28】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ランプリフレクター。

【請求項29】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項30】 透明であることを特徴とする請求項29記載のエンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項31】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含ん

3  
で成ることを特徴とする樹脂製冷却装置部品。

【請求項32】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および／あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体。

【請求項33】 中空構造が、気体または液体または固体あるいはこれらの混合物が充填され封入されていることを特徴とする請求項32記載の樹脂一体成形体。

【請求項34】 一体成形体の最表層が、加飾材で構成されていることを特徴とする請求項32または33記載の樹脂一体成形体。

【請求項35】 樹脂一体成形体は、自動車の外板あるいは内外装部品であることを特徴とする請求項32～34記載の樹脂一体成形体。

【請求項36】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成る樹脂シート2枚を加熱し、これを閉状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とする請求項32～35記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項37】 閉状態の金型内に溶融した請求項1～9記載の樹脂組成物を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項32～35記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項38】 閉状態の金型キャビティ面に請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成る樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を閉状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項32～35のいずれかに記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項39】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に少なくともこれら二種類以上の機能を付与したことを特徴とする一体成形部品。

【請求項40】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする可動部と非可動部を有する成形体。

【請求項41】 二色成形により可動部と非可動部が一体で得られることを特徴とする請求項40記載の成形体。

【請求項42】 可動部が気体流動を制御する開閉蓋で、非可動部は流動気体を導入する筒状成形品であることを特徴とする請求項40または41記載の成形体。

【請求項43】 請求項1～9記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器。

【請求項44】 車両用の一連の燃料系部品であること

4  
を特徴とする請求項43記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項45】 車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項43または44記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項46】 吹き込み成形法で成形された車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項45記載の炭化水素系燃料収納部品。

【発明の詳細な説明】

10  
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に水酸基を有しあつその一部が疎水化処理された酸化化合物（B）を配合した透明性、衝撃強度、剛性および表面硬度に優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた成形品のソリが防止され、外観品質に優れる熱可塑性樹脂積層体および該熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用外装部品等、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機ガラスやプラスチックレンズ等の光学用途に利用し得る透明樹脂としては、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂等がある。有機ガラスは、無機ガラスに比べ耐衝撃性、軽量性、成形性に優れる特徴を有し、特にメタクリル系樹脂は、光線透過率が高く、光散乱性が小さく透明性に優れ、耐候性にも優れるためにその用途や使用量も増加している。

【0003】また、これらの剛性等の物性を改良するために、従来のガラス繊維やタルク等による強化樹脂や、更に分子レベルの複合材料を配合する組成物も開発されている。例えば、特公平7-47644号公報には、ポリアミド等の有機高分子材料の機械的特性を改良するためにポリアミド樹脂に層状珪酸塩を分散させたポリアミド複合材料とその製造方法が開示されている。層状珪酸塩として層状クレーであるモンモリロナイトを使用し、その層間にナイロンの原料を含浸させた後重合し、ナイロンポリマーと充填材との複合材を得ている。ナノオーダーの充填材が高い含有率で均一分散することで、重量の増加を伴わず剛性や耐熱性を向上させるものである。

【0004】また、特開平11-343349号公報には、透明な非結晶の有機高分子に、剛性の向上等を目的として可視光線波長以下の径を有する微細なシリカを配合した樹脂組成物からなる樹脂製ウインドウが開示されている。該組成物は、透明な非結晶の有機高分子を生成する過程で溶剤に分散させたシリカ微粒子を添加して反応系を混合し、次いで凝固剤溶剤で沈降させることでシリカ微粒子と有機高分子との樹脂組成物をうるものであり、高分子生成のための重合反応としては懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合のいずれであってもよく、透明な非結晶の有機高分子を生成するモノマーとしては、メタクリル酸メチル等が開示されている。

【0005】また、例えば、特開平6-316045号公報には、アクリル系樹脂シート、熱可塑性ポリウレタン系シート、ポリカーボネートシートとの3層からなる積層シートに、さらにアクリル系樹脂シートの両面にアクリル系樹脂フィルムとポリカーボネートフィルムとかなる積層フィルムを、いずれもアクリル系樹脂フィルムがアクリル系樹脂シート側になるように積層した合成樹脂製安全ガラスが開示されている。該発明は、合成樹脂シートと中間層との接着性およびホットプレス法の高温下におけるアクリル系樹脂シートの失透や透過像の歪み、および製造された安全ガラスのアクリル系樹脂部分の強い衝撃による飛散を防止できる合成樹脂製安全ガラスの提供を目的としたものである。

【0006】また、特開平6-71826号公報には、特定のグルタルイミドとメチルメタクリレートとの共重合体、またはメタクリル樹脂からなる層と、ポリカーボネート等との耐衝撃性を有する透明性ポリマーからなる層で構成される積層構造物の表面に、直接またはプライマー層を介して表面硬化膜を備えた車両用グレージング材が開示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機ガラスや複合材料を用いると、無機ガラスに比べ剛性が低いため、例えば車両のフロントウインドウ等の大型かつある程度の剛性が要求される部位に適用する該部材の厚みを増す必要があり、軽量化に反する結果となる。一方、強度を増加するためにガラス繊維等の充填材を添加すると透明性が低下し、視界の確保が困難となる。特公平7-47644号公報に記載されるようなガラス繊維の代わりにナノオーダーの層状クレーを分散させ複合材とする方法では透明性が不十分であり、着色の問題も生じる場合がある。加えて、要求物性を満足する程には剛性が上がらず、むしろ充填材とポリマーの界面強度が不十分なため非充填の有機ガラスに比べ耐衝撃性が低下するという問題も生じる。

【0008】また、これらの有機樹脂材料を製品に適用する場合、いわゆる有機ガラスは無機材料に比べ軽量でかつ成形の自由度が大きいという利点はあるが、弾性率が小さいため剛性が低く、高温時に成形時の残留応力が戻りソリが発生し、外観品質が低下したり、硬度が低いために表面が傷つき易いという問題がある。このため、例えば透明な樹脂材料は、自動車のヘッドライトやサンルーフなど、比較的低剛性でかつ表面処理のしやすい小物部品には採用されているが、自動車外装のかなりの面積を占める窓ガラスに適用できる機能を満たすものはない。特に、窓ガラス以外の自動車外装樹脂部品や内装樹脂部品では、高温時の残留応力の戻りによるソリや隙間の狭小化等の外観品質の低下、衝撃に対する割れ等の耐衝撃性、燃費の面からの使用部品の軽量化などの物性向上やコストダウン要求が厳しさを増しているのが現状で

ある。これら物性向上に対する要求には、従来から、単一樹脂での対応の他に積層化による改良が検討されており、積層化によって低コストで高付加価値の商品を生み出すことができ、また周辺部品との一体成形等で部品数を削減してコストの削減に対応することができると考えられる。

【0009】しかしながら、上記特開平6-316045号公報記載の積層体では、3種の透明樹脂を積層し耐衝撃性を向上しているが、透明性維持のため樹脂中に高温時の熱膨張を抑制する充填剤等が配合されておらず、自動車の内外装部品に適用すると夏期の高温下では部品の伸長による凹凸や膨張によるソリ等の外観品質が低下する場合がある。

【0010】また、特開平6-71826号公報記載の方法でも、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等を積層した樹脂ウインドウ例が開示されているが、樹脂の透明性を維持するために熱膨張を抑制する充填剤の配合がないため、十分に熱膨張を抑制することが困難である。また、透明性を保持するためにガラス繊維等の剛性向上の充填剤の添加ができず、剛性を向上しようとすると板厚を増す必要があり重量増加を招き軽量化に反する結果となる。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、特に透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく耐衝撃性、および剛性の向上を実現し得る樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。

【0012】また、透明で耐衝撃性、高剛性、耐擦傷性を有しつつ高温時の熱変形によるソリ等の発生が無い樹脂積層体とその製造方法の提供を課題とする。特に、有機樹脂材料は無機材料に比べて剛性が小さいため、例えば自動車の窓ガラス、ドア、車体外板部等の大型部品に適用すると厚みを増す必要があるが、これでは形状の自由度は確保できるが樹脂化の大きな狙いである軽量化の効果が薄れる。このため、樹脂材料の厚さを増加せず剛性を向上させ軽量化を達成できる樹脂組成物の提供を課題とする。

【0013】また、有機樹脂材料は無機材料に比べて高温時に成形時の残留応力が開放され熱変形が大きいため、例えば自動車の窓ガラスのような大型の部品に適用すると、外周部の鋼材との熱ひずみを逃がす構造設計が必要となる。熱変形による伸長を吸収する構造が充分でない時は、樹脂ガラス表面に波打ちが発生したり樹脂ガラスそのものが割れたりする問題が発生するからであり、樹脂材料の熱変形を低減させ得る樹脂組成物の提供を課題とする。

【0014】更に、有機樹脂材料は鋼材に比べ硬さが低く、自動車の窓ガラス、外板または人が触れる内装材や建材等の外部にさらされる部位に適用するには、異物接触による樹脂表面の擦傷性を向上させことが必要であ

る。すなわち、本発明は、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性の特性を有する樹脂材を設計仕様に合わせ自由に形状加工ができまた低コストで実現できる樹脂材料および製造方法の提供を課題とする。

## 【0015】

【発明の効果】本発明に係る樹脂組成物およびその製造方法によれば、特定の微小なシリカ化合物を分散させることで、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性の向上を実現し得る樹脂組成物を提供できる。本発明の樹脂組成物は車両用の外装部品や外板の用途、樹脂ウインドウ用途として有用であり、その他にも建材や電子機器等の筐体にも利用できる。

【0016】本発明によれば、水酸基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体(a)と該不飽和単量体(a)と共に重合可能な他の単量体(b)との共重合体(A)に、表面に水酸基を有しあつその一部が疎水化処理された酸化化合物(B)を分散させたものである樹脂組成物であるから、疎水化処理された特定の酸化化合物(B)を使用することで、共重合体(A)中に十分量の該酸化化合物(B)を配合することができる。

【0017】上記樹脂組成物と、熱可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該樹脂組成物と熱可塑性樹脂(D)とが交互に積層されている熱可塑性樹脂積層体であれば、上記樹脂組成物を含む積層体とすることで、特に耐衝撃性、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性が向上し、高温時にもソリの発生が抑制された積層体となる。

【0018】上記熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板または樹脂ウインドウは、透明性、剛性、高温時にソリなどが抑制された上記樹脂組成物や上記積層体を使用することで、大型かつ剛性に対する要求性の強い車両用途に有効に使用でき、特に視野の確保に強い要求性のある樹脂ウインドウとしても効果的に使用できる。

【0019】本発明の樹脂組成物の製造方法によれば、特定のシリカ化合物等の酸化化合物が均一に分散した透明性、剛性に優れる樹脂組成物を簡便に製造することができる。特に、加熱成形および/または加圧成形により積層すると、簡便に積層体を製造することができる。

【0020】上記積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形すると、上記樹脂組成物や上記積層体は成形性に優れるため、金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形することができ、不要の工程を増加させることなく自動車用内外装部品成形体が製造できる。

【0021】本発明の樹脂組成物によって樹脂製ワイパー・システム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラー、熱線付き樹脂製ウインドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよび

ケース、エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品を得ることができる。

## 【0022】

【発明の実施の形態】本発明の第一は、水酸基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体(a)と該不飽和単量体(a)と共に重合可能な他の単量体(b)との共重合体(A)に、表面に水酸基を有しあつその一部が疎水化処理された酸化化合物(B)を分散させたものである樹脂組成物である。

【0023】本発明で使用する共重合体(A)を構成する水酸基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体(a)としては、水酸基と水素結合可能な官能基を有し、かつ重合性の不飽和単量体であれば特に制限はない。ここで、水酸基としては-OH基が存在していればよく、水酸基が直接不飽和単量体中に存在している必要はない。従って、例えばシラノール基(-Si-OH)などのように、ケイ素に水酸基が結合している場合であってもよい。特に、本発明では、不飽和単量体(a)としては、シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体であることが好ましい。酸化化合物(B)との反応性に優れ、該樹脂組成物中にシリカ化合物を十分な界面相互作用によって安定に配合することができる。

【0024】また、本発明で使用する不飽和単量体(a)の有する「水酸基と水素結合し得る官能基」としては、具体的に、水酸基、アミド基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基のいずれかであることが好ましい。より強い水素結合を形成することができ、上記官能基によって生産性に優れる樹脂組成物をうる事ができる。尚、不飽和単量体(a)は、上記した官能基を1分子内に複数含んでいてもよく、その際にはそれらが全て同一であっても2種類以上の異なる官能基であってもよい。

【0025】このような不飽和単量体(a)としては、メタクリル酸やアクリル酸(以下、単に(メタ)アクリル酸とも称する)等のカルボキシル基含有不飽和単量体の他に、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有不飽和単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体、アミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体、グリシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和単量体、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のカルボニル基含有不飽和単量体、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のエーテル基含有不飽和単量体、スチレンスルホン酸、スルホプロ

ピル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基含有不飽和单量体が挙げられる。

【0026】該共重合体(A)を構成する他の单量体(b)としては、上記不飽和单量体(a)以外の单量体であって、該不飽和单量体(a)と共に重合可能な单量体であれば特に限定されないが、スチレン系樹脂、メタクリル系单量体、アクリル系单量体等があり、特にメタクリル系单量体、アクリル系单量体であることが好ましい。透明性に優れるからである。

【0027】メタクリル系单量体とはメタクリル酸およびその誘導体であって上記不飽和单量体(a)以外の单量体であり、アクリル系单量体とはアクリル酸およびその誘導体であって上記不飽和单量体(a)以外の单量体である。メタクリル系单量体、アクリル系单量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸と炭素数1~12の直鎖または分岐を有する脂肪族アルコールとのエステルがある。また、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸と炭素数5~7の環状アルコールとのエステルがある。また、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸と芳香族アルコールとのエステル類が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0028】本発明では、透明性、剛性、硬度等のバランスから、他の单量体(b)としてメチルメタクリレートを主成分とすることが好ましい。特に透明性および成形性に優れる樹脂組成物となる。より好ましくはメチルメタクリレートが他の单量体(b)中に70~100質量%、より好ましくは70~99質量%の範囲で含有されていることが好ましい。

【0029】また、該不飽和单量体(a)は、共重合体(A)に対して0.1~30質量%の範囲、より好ましくは1~10質量%で共重合するものが好ましい。メタクリル系单量体および/またはアクリル系单量体を特定範囲に選択することで、剛性、寸法安定性および耐久性を確保することができる。0.1質量%未満では後記する酸化化合物(B)、特に微小なシリカ化合物との界面相互作用の向上が認められない場合があり、30質量%を超えると吸湿性が大きくなり、寸法安定性や耐久性が悪化する場合がある。

【0030】なお、不飽和单量体(a)と他の共重合体(b)との共重合によって得られる共重合体(A)は、使用する单量体の選択によって熱可塑性であることが好ましい。成形性に優れるからである。

【0031】本発明は、共重合体(A)に表面に水酸基を有しあつその一部が疎水化処理された酸化化合物(B)が分散することを特徴とする。共重合体(A)には、水酸基と水素結合し得る官能基が含まれ、この官能基と酸化化合物(B)に含まれる水酸基との間に形成される水素結合によって両者の界面相互作用を増加させることができるのである。なお、水酸基は、例えばケイ素にシラノール基として存在する場合であってもよい。

【0032】しかしながら、本発明で使用する酸化化合物(B)としては、その表面に存在する水酸基やシラノール基の一部が疎水化処理されている必要がある。疎水化によって共重合体(A)に対する酸化化合物(B)との分散性が向上し、十分量の酸化化合物(B)を均一に分散させることができることが判明したのである。これに対し、疎水化されていないと該樹脂組成物製造段階において共重合体(A)に分散する該シリカ化合物の濃度が不足するため、十分な配合効果が望めないのである。

【0033】このような水酸基やシラノール基を有する化合物としては、第IV族のチタン、ジルコニウム、ケイ素等の酸化物や第III族のアルミニウムなどの酸化物であることが好ましく、具体的にはシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア等が好ましく使用でき、更に、チタニアの表面をアルミナで処理した複合酸化化合物(B)等も使用できる。本発明では、入手のし易さやコスト、疎水化処理のし易さ等からシリカを使用することが好ましい。

【0034】また、疎水化処理とは、水酸基またはシラノール基を有する微粒子シリカに、シラン系、シラザン系、シロキサン系など種々のシリコーン化合物で処理する。例えば、1置換アルキルのシリコーン化合物として、n-ブチルトリクロロシラン、n-ブチルトリメトキシシラン等がある。また、2置換アルキルのシリコーン化合物としては、ジメチルジクロロシラン、n-ブチルメチルジクロロシラン、n-デシルメチルジクロロシラン等がある。さらに、3置換アルキルのシリコーン化合物としては、n-デシルジメチルクロロシラン、エチルジメチルクロロシラン、n-オクタデシルジメチルクロロシラン、n-オクタデシルジメチルメトキシシランなどが挙げられる。このようなシリコーン化合物は、含まれるアルキル基が疎水性を示すため、これによって疎水化された酸化化合物(B)は有機樹脂との相溶性に優れ、母材樹脂との親和性の向上によりシリカを母材樹脂に均一に分散させることができる。

【0035】より具体的には、上記酸化化合物(B)は、疎水化前の酸化化合物をシクロヘキサン等の溶媒中に分散し、ついで疎水化剤であるシリコーン化合物を添

加し、還流処理をする、いわゆる液相法によって行なうことができる。反応終了後、生成物をシクロヘキサンで洗浄する。この際、疎水化前の酸化化合物を分散させる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのパラフィン系炭化水素；シクロブタン、シクロベンタン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン系炭化水素、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、アセトン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素等を使用できる。疎水化前の酸化化合物は、上記溶媒中に10～45質量%の濃度に分散させる。疎水化の程度は、疎水化剤の種類および濃度と、還流時間とで調整することができる。好ましい反応温度は、40～200°Cであり、還流時間は0.5時間以上である。なお、塩素系疎水化剤で改質する場合には、発生する塩化水素を捕捉するために、疎水化反応には触媒を使用することもできる。このような触媒としてはピリジンがあり、その添加量は、塩素系疎水化剤100質量部に対して0～300質量部を添加する。

【0036】このような疎水化反応は、真空ラインの中で微粒子シリカの粉末を加熱して吸着水を除去した後、疎水化剤である上記シリコーン化合物の蒸気を導入して200～300°Cで加熱する、いわゆる気相法によっても行なうことができる。疎水化の程度は、疎水化剤の導入量および導入する疎水化剤の種類によって調整することができる。なお、疎水化前の微粒子シリカが水に分散したコロイド状である場合には、水との反応性を回避するために水を例えばメチルエチルケトン等の有機溶媒に置換する必要がある。このような置換方法は特開平2000-44226号等で開示されている。なお、本発明で使用する酸化化合物(B)は、上記記載方法に限られず、他の方法によって調製されたものであってもよい。

【0037】このようにして調製した酸化化合物(B)は、1種を単独で使用する場合の他、2種以上を混合して使用してもよい。なお、本発明では、酸化化合物(B)として表面にシラノール基を有しあつその一部が疎水化処理されたシリカ化合物を使用することがこのましい。透明性を確保しつつ剛性を付与することができるからである。シリカ化合物の形状については特に限定されず、一般的な略球状だけでなく、直方体や板状、繊維のような直線形状、枝分かれした分岐形状等も用いることができる。しかしながら、シリカ化合物の直線距離で最も長い部分の長さ(以下長径)は、その形状によらず可視光波長である380nm以下、より好ましくは1～200nmの範囲、特には5～100nmの範囲であることが好ましい。380nm以下とすることで本発明の樹脂組成物の透明性を担保できる。なお、1～200nmのものは、透明性および剛性を確保でき、入手も容易でコスト的にも有利である。該シリカ化合物の長径が380nm以下であると、シリカ化合物の長径が可視光の波長以下であるから、可視光の透過を妨げる事がない。

【0038】本発明では、該酸化化合物(B)が、該樹脂組成物中に0.1～50質量%の範囲、より好ましくは1～30質量%で含有するものが好ましい。この範囲で、シリカ化合物量を特定範囲に制限することで、剛性、耐衝撃性を確保することができる。一方、0.1質量%未満では剛性向上の効果がほとんど認められず、その一方、50質量%を超えると透明性の低下や比重の増加が生じ、衝撃強度が低下する場合がある。

【0039】本発明の樹脂組成物は、共重合体(A)に酸化化合物(B)が分散しているものであり、該不飽和単量体(a)が、シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体であって、該酸化化合物(B)が、表面にシラノール基を有しあつその一部が疎水化処理されたシリカ化合物であるものや、さらに該他の単量体(b)が、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体であることが好ましい。微小なシリカ化合物の表面のシラノール基が、(メタ)アクリル系共重合体の有する不飽和単量体起因の官能基と強い水素結合を形成することによって、該共重合体と微小なシリカ化合物の界面相互作用が向上し、樹脂組成物の剛性が向上するからである。また、ポリマーに充填材を配合すると衝撃強度が減少する場合があるが、本発明の樹脂組成物は、上記のように共重合体の有する官能基と配合した酸化化合物(B)の有する水酸基またはシラノール基との水素結合によって強い界面相互作用を有するため、衝撃強度の低下は実用上僅かである。

【0040】なお、該不飽和単量体(a)をシリカ化合物表面に吸着させた場合の表面シラノール基の-O-Hの伸縮振動にあたる赤外吸収スペクトルのピークシフト量( $\Delta \nu_{OH}$ )は、300cm<sup>-1</sup>以上であるものがより好ましい。すなわち、赤外吸収スペクトルのピークシフト量( $\Delta \nu_{OH}$ )を測定することで、水素結合が形成されているか否かを評価することができる。なお、水素結合していないフリーの状態の表面シラノール基の-O-Hのピークは3747cm<sup>-1</sup>であり、水素結合が形成されると低波数側にシフトする。

【0041】本発明の樹脂組成物の製造方法としては特に制限はないが、上記不飽和単量体(a)がシラノール基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体であり、他の単量体(b)がメタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体であり、酸化化合物(B)が表面にシラノール基を有しあつその一部が疎水化処理されたシリカ化合物である場合には、不飽和単量体(a)と他の単量体(b)との混合溶液に、酸化化合物(B)を混合し、該混合液中で不飽和単量体(a)と他の単量体(b)とを共重合させることが好ましい。すなわち、本発明の第二は、シラノール基と水素結合し得る官能基を有する不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体との混合溶液に、表面にシラノール基を有しあつその一部が疎水化処理されたシリカ化

物を混合し、次いで該不飽和單量体と該メタクリル系單量体および/またはアクリル系單量体を重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

【0042】具体的には、不飽和單量体(a)とメタクリル系單量体および/またはアクリル系單量体とを適當な溶媒中で混合し、または溶媒を用いずに混合し、これに上記シリカ化合物を直接または予め適當な溶媒に分散したものを混合し、その後に重合開始剤を添加して重合を開始させる。好ましく使用できる溶媒としては、重合法によって適宜選択することができ、例えば、水、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を使用することができる。また、重合開始剤も從来公知のものを適宜選択でき、例えばアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等を好ましく使用することができる。

【0043】また、重合方法としては、一般的なラジカル重合法である塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等のなかから用途、設備等に応じて適宜選択できるが、成形用途の場合には懸濁重合法や乳化重合法が好ましい。このような重合の際に配合するシリカ化合物の表面の一部が疎水化されていないと、シリカ化合物が水溶媒中により多く分散し、樹脂組成物中のシリカ化合物濃度が上がらず剛性の向上が困難となる。しかし、本発明では表面の一部が疎水化されたシリカ化合物を用いていたためこのような問題は生じず、工業的に好ましい重合法を適宜選択することができる。

【0044】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて様々な添加剤、例えば帶電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、エネルギー消剤、難燃剤、顔料、着色剤等を添加してもよい。

【0045】本発明の第三は、上記記載の樹脂組成物と、熱可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該樹脂組成物と熱可塑性樹脂(D)とが交互に積層されていることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体である。各樹脂層が接着剤等で接合された場合には、単層の特性は接着層で緩衝または吸収されて隣接樹脂層への影響が低下し、単層の特性を積層体全体に波及させることができない。しかしながら、本発明の積層体は、各樹脂層を熱溶着するものであり、単層が有している剛性等の特性を活かし熱変形等単層が持つ短所をカバーし積層体の剛性向上させ、高温時における各層の残留応力によるソリ等を積層体全体で抑制することができる。

【0046】このような積層体においては、樹脂組成物の上記シリカ化合物の配合量を変えた層を組み合わせることで、該積層体に種々の特性を持たせることができ。例えば、該積層体の最表層に上記シリカ化合物の配合量が高い層を設けることで、耐衝撃性、耐擦傷性を高めることができる。また、最上層と最下層における上記シリカ化合物の配合量を多くすることで、剛性を高く

し、かつ上層および下層の拘束力を持たせ高温時の残留応力による熱変形を抑えることもできる。更に、中間層に上記シリカ化合物の配合量を多くすることで、剛性を高くし、より熱変形抑止力を高めることもできる。加えて、上層におけるシリカ化合物の配合量を多くし、下層にはシリカ化合物の配合量を少なくして該積層体にシリカ化合物の配合量の勾配を設けることで、剛性分布を変えて熱変形によるソリの方向を制御することができ、また上層にシリカ化合物の配合量を少なくさせることも可能である。すなわち、上記樹脂組成物と該熱可塑性樹脂(D)とを熱溶着して積層体を得ることで、各単層が有している特性を引き出し積層体の弾性率を高くし耐衝撃性および剛性向上を図ることができ、かつ最表層やそれに隣接する層のシリカ配合量を増すことで耐擦傷性を高めることができ、拘束力を有する層を形成することで熱変形を抑制しソリや変形による表面の凹凸を解消し、外観品質を向上することができる。さらに、上記シリカ化合物を配合することで、各樹脂層の熱膨張を低く抑え、積層体自体の低熱膨張化を達成することができる。各樹脂層の熱溶着がなく接着剤等で接合されると、単層の特性は、接着層で緩衝あるいは吸収され隣接樹脂層への影響が低下し単層の特性を積層体全体に波及させることができない。

【0047】表面を改質したシリカ化合物の配合は、積層体各層に配合することも、また表層あるいは下層のみといった一部の樹脂層に配合することもできる。積層体の剛性を向上させる観点から各層に配合するのがより好ましい。用途に応じ上層から下層へ配合量の勾配を設けることもできる。いずれにしても、該樹脂組成物と熱可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該樹脂組成物と熱可塑性樹脂(D)とが交互に積層されている場合には高耐衝撃性、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性が向上し、高温時にもソリの発生が抑制された積層体となる。積層数が3層以上の奇数であって、該積層体の最上層および最下層が共に該樹脂組成物で、または熱可塑性樹脂(D)で構成されている熱可塑性樹脂積層体であれば、最外層を同一樹脂として、剛性分布を調整し、熱変形によるソリの方向を制御することができる。

【0048】また、熱可塑性樹脂(D)としては、ポリカーボネート樹脂、ステレン系樹脂、ポリ-4-メチルベンゼン-1、熱可塑性ポリウレタン樹脂等を積層することができ、特にポリカーボネート樹脂を使用する方が好ましい。ここにポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAに代表される二価のフェノール系化合物から誘導される重合体で、ホスゲン法、エステル交換法、あるいは固相重合法のいずれにより製造されたものでもよい。更に、從来からあるポリカーボネート樹脂の他にエステル交換法で重合したポリカーボネート樹脂でもよい。ポリカーボネート樹脂を使用することで、耐衝撃性

および透明性に優れる積層体となる。

【0049】該積層体の厚さは、0.5~10mm、より好ましくは1~5mmである。0.5mm未満ではシリカ配合量を増しても賦形後に形状維持が困難となる場合がある。また10mmを越すと中間層を拘束できず高温時のソリが発生し外観品質が劣る場合がある。なお、積層体の各樹脂層の厚さは、用途、要求性能により上記範囲内で好適な厚さを選択できる。

【0050】本発明の積層体の製造方法としては特に制限はないが、加熱成形や加圧成形により積層体を製造することが好ましい。すなわち、本発明の第四は、加熱成形および/または加圧成形により積層することを特徴とする上記積層体の製造方法である。

【0051】例えばこのような第1の方法として、樹脂組成物や熱可塑性樹脂(D)などの種類に応じた押し出し機を用い、これらを加熱溶融した溶融樹脂を共押し出しし、積層数に応じたスリットを設けたTダイでシート状に成形し、隣接する各樹脂層を熱溶着させる方法である。押し出し機とTダイの温度をほぼ同じ温度に維持し、各樹脂(D)または樹脂組成物からなるシートが合流して積層体を形成する際には各シートの接合面は極く薄い固化膜を形成しているが、合流後に樹脂内部の熱で接合面が再溶融され、接合面に樹脂組成物と樹脂(D)とが拡散した混合層が形成されることで各層が互いに強固に結合した積層体となる。

【0052】第2の方法は、上記樹脂組成物または上記樹脂(D)の単層シート状物または第1の方法で製造した積層体を、加熱板を有するプレス機を用いて加熱し、次いで圧縮成形して積層体を製造する方法である。該単層シート状物を複数枚積層してから圧縮成形することで、本発明の積層体を製造することができる。第2の方法では、接合面に相当する面に脱着可能なパネルヒーターを挿入し、接合面の表面温度を高め表面を溶融状態にした後、パネルヒーターを取り出し圧縮成形することができる。

【0053】第3の方法は、2色射出成形機で金型を前後に移動できキャビティ容積を可変できる金型を使用して、樹脂組成物の単層シートを射出成形後、直ちに金型を後退し、後退で形成されたキャビティ空間に後退中あるいは後退直後に樹脂(D)を充填する。樹脂組成物の表層にごく薄い固化膜が形成されるが、樹脂(D)をその上に充填することで、接合面の樹脂組成物固化膜が充填した溶融樹脂(D)の熱で再溶融し、接合面に樹脂組成物と樹脂(D)とが拡散混合した層を形成し、強固な接合面を形成する。この工程を繰り返して所定の積層構造の積層体を形成する。金型温度、射出する樹脂温度は、通常の射出成形より20~50℃高く設定すると熱溶着された積層体を得ることができる。積層体のサイズ、積層数等から上記の製造方法から好適な方法を選択できる。

【0054】なお、該積層体を構成する樹脂組成物や樹脂(D)に必要に応じて透明性を阻害しない様々な添加剤、例えば帶電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、エネルギー消剤、難燃剤等を添加して、これらの特性を有する積層体とすることができ、また積層体の下層を顔料または着色剤を含有する着色層とし、これに透明層を積層させて着色層と透明層とを有する積層体にすることもできる。

【0055】本発明の第五は、上記記載の樹脂組成物または熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板および樹脂ウインドウである。

【0056】本発明の樹脂組成物または積層体は、透明性と剛性とに優れ、かつ高温にもソリなどが少ないために、車両用の外装部品や車両用外板の用途に好適である。例えば、図1で示すような、ドアモール1、ドアミラーのフレーム枠2、ホイールキャップ3、spoiler4、バンパー5、ウインカーレンズ6、ピラーガーニッシュ7、リアファニッシュ8、ヘッドランプカバー(図示せず)等の車両用外装部品成形体、図2a、図2bで示すような、フロントフェンダー21、ドアパネル22、ルーフパネル23、フードパネル24、トランクリッド25、バックドアパネル(図示せず)等の車両用外板が挙げられる。例えば、図3で示すような、車両のフロントガラス(図示せず)、サイドガラス31、リアガラス32等に適用できる。

【0057】上記したように本発明では、更に、顔料等の着色剤を樹脂組成物に混練したり、上記積層体に着色層を挿入して所望の色調を有する部品を得ることも可能である。また、本発明の積層体は、着色剤を含まない透明な積層体、または透明層と着色層とからなる積層体であってもよい。このため、上記記載の自動車以外でも美観、平滑性、透明感等の外観品質が要求され、かつ高剛性や表面の耐擦傷性を求められる用途、例えば建造物の外装材、内装材、鉄道車両の内装材等にも使用できる。

【0058】このような車両用部品や建築用内装材などを含む各種部材の製造方法としては、射出成形、真空圧空成形等を部品に合わせて適宜選択すればよい。一般的なガラス繊維強化樹脂は、せん断応力を繰り返し受けることによってガラス繊維が壊れるためにその物性が徐々に低下しリサイクル性も低いが、本発明の樹脂組成物は上記シリカ化合物を用いているためせん断応力を受けにくく、物性の低下を抑えることができる。

【0059】その他、本発明の積層体を用いて、真空成形法、真空圧空法、加熱圧縮法、ブロー成形法等の公知の樹脂成形法によって賦形し、樹脂ガラス、自動車用外板等の外装部品、あるいは自動車用内装部品を成形することもできる。また、上記積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形して自動車用内外装部品成形体を製造することもできる。一体成形によれば、複雑な工程を

必要とせずに目的の部材をうる事ができる。

【0060】本発明の第六は、上記樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイバーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラーである。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性、透明性にも優れるため、例えばワイバーシステムやピラー等のような視界の向上が要求される部品の用途に好適である。

【0061】従来のワイバーシステムは、黒色塗装仕上げの鋼鉄と黒色のゴムで構成され、低速作動時に視界が妨げられる場合があった。また、従来のドアミラーステイは、外板と同色もしくは黒色塗装仕上げの樹脂製であり、右左折時の視界が妨げられる場合があった。また、従来のピラーは鋼鉄製であり、フロントピラー、センターピラーは通常走行時や右左折時、リアピラーは後方移動時や後方確認時に視界が妨げられる場合があった。この場合、これらの部品に透明な樹脂材料を使用すれば視界は向上するが、高い剛性や耐熱性、熱時／成形時の寸法安定性を満たすことは困難で、従来の透明樹脂材料では上記問題の解決は難しかった。しかしながら本発明の樹脂組成物は、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する透明材であり、該樹脂組成物を用いることで上記問題が解決された。しかも、部品の透明化は、視界向上だけでなく意匠性の向上にも寄与し得る。

【0062】一例として図4にワイバーシステムの模式図を示す。ワイバーシステムはワイバーアーム(41)とワイバープレード(42)から構成され、ワイバーアーム固定用ナット穴(45)を中心として半弧を描くように作動する。ワイバープレード(42)は、一般に弾性を有する支持部分(43)と軟らかいゴム部分(44)とから構成され、本発明のワイバーシステムにおいては、ワイバーアーム、ワイバープレード、ワイバープレード支持部分の少なくとも1つに本発明の樹脂組成物を透明材として用いたものである。なお、本発明のワイバーシステムにおいては、該ゴム部分として耐久性が高く比較的透明性の高いシリコンゴム等を用いることが好ましい。また、ワイバープレードの支持部分として、本発明の樹脂組成物に適量のアクリルゴム成分を加えた樹脂組成物を用いて調製してもよい。ワイバープレードの支持部分に適度な弾性を与えることができるからである。このような樹脂組成物としては、例えば、本発明の樹脂組成物100質量部に対して、エチルアクリレートもしくはブチルアクリレートを主成分としたコポリマーのアクリルゴム(例えば、日本ゼオン(株)製Nippon AR31, AR32)を0.5～30質量部添加したものが挙げられる。

【0063】本発明のドアミラーステイや樹脂製ピラーとしては、本発明の樹脂組成物を透明材としてドアミラーステイやピラーに成形したものその他、本発明の樹脂組成物を他の樹脂と積層した多層積層体で構成してもよ

い。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けたものである。多層積層体として、本発明の樹脂組成物以外の他の付加機能を付加することができる。多層積層体を用いる場合の各層の厚さは、最終的な成形品の厚さと積層数から至適な厚さを選択することができる。このような多層積層体とする場合の他の樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートが代表的な例として挙げられる。なお、該多層積層体として、前記本発明の熱可塑性樹脂積層体を使用することもできる。本発明の樹脂組成物や上記多層積層体を用いてドアミラーステイや樹脂製ピラーを製造する方法は特に限定されない。また、ドアミラーステイやピラーを単独の部品としても成形する他、ドアミラーステイやピラーとして使用できるのであれば、例えば後記する一体成形体の製造方法等によつて、ドアミラーステイとフロントピラーや各ピラーと樹脂ルーフパネルとの一体成形体とすることもできる。

【0064】本発明の第七は、透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が上記樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体である。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性を有し、熱時／成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性にも優れるため、透明部と不透明部とを有し、これらを一体に成形した樹脂成形体の用途にも好適に使用できる。このような樹脂成形体を、自動車部品を例に説明する。

【0065】自動車には、各種ランプ類やカバー、ガラス等の透明な部品と、外板や各種内装部品のような不透明な部品が混在している。これらの部品にはそれぞれ透明性、剛性、耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、耐薬品性等、異なる様々な特性が要求されるため、従来の樹脂材料ではこれら透明な部品と不透明な部品との一体化は難しかった。しかし本発明の樹脂組成物は、射出成形、真空圧空成形などによって容易に成形できるため、本発明の樹脂組成物を透明材として使用して、高剛性、高耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、高耐薬品性を確保しつつ、透明な部分と不透明な部分とを一体成形させ、部品点数及び工程数の削減、部品重量を低下させることができる。また、透明部と不透明部の一体形成により、従来分割されていた外形線が一つの連続するラインで形成できるため、部品外観の向上が図れる。より具体的には、透明性を必要とするヘッドライトはその周囲に存在するバンパ、フロントグリル、フェンダ、フードといった不透明の別の部品と接している。これらを一体成形すると部品点数の削減が可能となり、一体化された部品を組み付ければよいため、組み立て時の工程数も削減できる。特に、本発明の樹脂組成物は耐熱性に優れるため、ランプの熱源が近くて樹脂が溶融するなどの問題もない。従来のヘッドライトはポリカーボネート樹脂製で

できているため耐光性が低く、太陽光に暴露されると黄変するため表層コーティングが必要であった。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような問題も解決される。

【0066】このような樹脂組成物の製造方法としては特に制限されるものではない。例えば、透明性が必要とされる部品として自動車用ガラスがあり、ドアに付属するサイドガラス、バックドアガラス、リアフェンダーとルーフに接着してあるリアクウォーターガラス、リアガラス等と称呼されている。サイドガラスやバックドアガラスは、ドアアウターとドAINナーとの間にガラスが配置される構造である。予めドアアウターとドAINナーとを用いて内部に中空部を形成させ、該中空部に本発明の樹脂組成物を流し込むことで、ドアアウター・ドAINナー・ガラスを一体に成形することができる。同様にして、ピラーガーニッシュとリアクウォーターガラスとを一体化することもできる。本発明の樹脂成形体を図5で示すが、上記ピラーガーニッシュとリアクウォーターガラスとを一体化した樹脂成形体に限らず、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体(51)、ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体(52)、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体(53)、バックドア・ガラス一体樹脂成形体(54)、ドア・ガラス一体樹脂成形体(55)等がある。なお、ドアロックやワイパー・モーター等は後工程で部品の中空部に設置すればよい。

【0067】更に、自動車用内装材としてインストルメントパネルの場合には、従来から、計器類、その透明なカバー、クラスター・リッドが別部品で作られている。しかしながら本発明の樹脂組成物を用いて透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形すると、予めインストルメントパネル(61)と計器類のカバー(62)との一体化によってインストルメントパネルに数種の部品を集約させ、部品点数を削減しつつ軽量化を図ることができる。図6にこのようなインストルメントパネルの模式図を示す。

【0068】また、本発明の樹脂組成物を使用して、樹脂成形体の一部が透明部であり他の部分が不透明である、高強度・高剛性を保持した部材とすることもできる。例えば、ルーフの一部に本発明の樹脂組成物を用いると該部分を透明にすことができ、ガラス製サンルーフを設けなくとも透明なルーフとすことができる。なお、上記樹脂成形体において、不透明部は着色していてもよい。

【0069】本発明における透明部と不透明部とを有する樹脂成形体において、着色した不透明部の樹脂成形体を得るには、着色した原料樹脂を用いる方法、不透明部に塗装または印刷して着色する方法、または不透明樹脂として着色シートを使用する方法等がある。

【0070】着色した原料樹脂の調製方法としては、原

料樹脂に予め顔料を分散させておく方法の他、原料樹脂ペレットと顔料ペレットを同時に溶融・混練させ、射出成形機を用いて金型内に射出して着色樹脂を得る方法がある。該着色樹脂を用いて本発明の樹脂成形体を製造するには、統いて金型を開き、または溶融樹脂通過経路を新たに作り、別のシリンダを用いて金型の空隙部に透明溶融樹脂を射出すればよい。これによって透明部と着色した不透明部とを有する樹脂成形体を製造することができる。なお、不透明樹脂を先に射出するか透明樹脂を先に射出するかはどちらでも良い。

【0071】塗装または印刷により着色した不透明部を形成するには、予め透明樹脂を溶融して目的の樹脂成形体を形成し、その後該樹脂成形体の表面または裏面から塗装または印刷を施して着色および不透明性を確保する方法である。溶融樹脂の賦形前に塗装または印刷を施し、その後に賦形することもできる。

【0072】不透明樹脂として着色シートを使用する場合には、予め着色された不透明シートを予備賦形しておき金型内に配置し、統いて溶融透明樹脂を金型内に注入し、樹脂を冷却固化させ、その後に金型より取り出せば、本発明の樹脂成形体を得ることができる。

【0073】また、上記方法によれば、例えばルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体として、ガラス部が透明部であり、ルーフとフェンダとが不透明である樹脂成形体に限られず、ガラスの上部とルーフの一部が透明部であり、フェンダとガラスおよびルーフの残部が不透明の樹脂成形体とすることもできる。

【0074】更に、本発明の透明部と不透明部とが一体成形された樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物と顔料とによって構成できるが、本発明の樹脂組成物と他の樹脂とを積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、多層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さは、樹脂成形体の用途に応じて適宜選択することができる。

【0075】本発明の第八は、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウインドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品である。

【0076】本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時/成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性にも優れるため、例えば樹脂製ウインドウや樹脂製ミラー、ランプリフレクター、エンジンルーム内カバーおよびケース等の部品の用途に好適であり、部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。更に本発明の樹脂組成物

を透明材として用いることで、透明性が要求される部品の材料代替が可能になり、防曇性や視界の向上が図られる。例えば、図7に示すリアウインドウ(73)、ドアウインドウ(72)、フロントウインドウ(71)などの樹脂製ウインドウは、防曇機能を付与するため成形体の内部や表面に加熱可能な熱線ヒータを設けることがある。従来の透明樹脂材料を用いた場合には、熱線ヒータによる樹脂材料の耐熱性や熱膨張が課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題がない。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、フロントウインドウ(71)、ドアウインドウ(72)、リヤウインドウ(73)等の大型部品に応用可能で軽量化することができる。尚、熱線ヒータの形成方法としては、例えばフィルム化された熱線部をインサート成形する方法や、室内側表面に熱線部を蒸着・塗布・印刷法等により形成する方法等が挙げられる。また、本発明の透明樹脂を用いて樹脂製サイドミラー(74)(図7参照)を製造すると、従来のガラスや透明樹脂を用いた場合に比べ軽量化ができ、これに熱線ヒータを設ければ防曇機能を付与することも可能になる。図7に示したサイドミラー以外にも車室内のルームミラー等にも適用可能である。

【0077】また、図8に自動車ランプの横断面図を示す。車体側基体(81)に固定されたアウタ部材(82)の内部にリフレクター(83)が配置され、該リフレクターにはバルブ(84)と光軸調整器(85)が連結し、該アウタ部材にはさらにアウタレンズ(86)が嵌合されている。従来の樹脂材料を用いてリフレクターを構成すると、耐熱性・線膨張率・線膨張異方性に劣る場合があったが、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題が解決できる。特に、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するため軽量で高耐熱性が確保でき、かつ寸法安定性と表面平滑性に優れるランプリフレクターとで、ヘッドライト、フォグランプ、リアコンビランプ等のリフレクター、またはヘッドライトのサブリフレクター等に好適に使用できる。尚、反射部の形成方法としては、例えば該部材を製造する際に反射膜部をインサート成形する方法や、該部材を射出成形・プレス成形により成形後に、反射部に蒸着膜を形成させる方法等がある。

【0078】また、本発明の樹脂組成物を使用して、エンジンルーム内カバーおよびケースに応用することができる。エンジンルーム内を図9および図10に示す。本発明の樹脂組成物は透明性、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れるため、温度条件の厳しいエンジンルーム内において使用可能で、かつ軽量な部品とすることができます。このような部品として、例えばラジエーター(91)、冷却液リザーバタンク(92)、ウォシャータンクインレット(93)、電気部品ハウジング(94)、ブレーキオイルタンク(95)、シリンドーヘッドカバー(96)、エンジンボディー(101)、タイミングチェーン(102)、ガスケット(103)、フロント

チェーンケース(104)などがある。しかも、本発明の樹脂組成物は透明であるため、上記ウォッシャータンクインレット、電気部品ハウジング、ブレーキオイルタンク、シリンドーヘッドカバー、タイミングベルトカバー等のタンクあるいはカバー内の視認性を向上させることができる。

【0079】本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができるところから、自動車エンジンルーム内で冷却水との接触下で使用される部品用途に好適に使用される。このような樹脂製冷却装置部品を図11、12に示す。例えば、図11に示すウォーターパイプ(111)、Oーリング(112)、ウォーターポンプハウジング(113)、ウォーターポンプインペラ(114)、ウォーターポンプ(115)、ウォーターポンプブーリ(116)、図12に示すウォーターパイプ(121)、サーモスタッフハウジング(122)、サーモスタッフ(123)、ウォーターインレット(124)等のラジエータータンクのトップおよびベースなどのラジエータータンク部品、バルブなどの部品が挙げられる。該樹脂組成物を使用すると軽量化、耐薬品性向上、燃費向上が図られるため、その実用価値が高い。

【0080】尚、本発明の上記各部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、各層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0081】本発明の第九は、上記樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および/あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体である。上記のように、本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時/成形時の寸法安定性にも優れるため、例えばドアやルーフ、フード等のような中空構造を有する部品の用途に好適である。自動車の外板および内外装部品は、鋼板と樹脂パネルより構成され、かつ部品内部に補機等を装着する中空構造を有している部品が多い。例えば、側面ドアおよびバックドアは、外側および内側を鋼板で中空構造を構成し、塗装を経て組み立て工程で内側鋼板に樹脂パネルを取り付け、中空構造内に各種補機等を取り付けている。また、ルーフ、フード、トランクリッド、バックドア等は、外板および補強レインホース等を鋼板で構成し、塗装後に内側に樹脂部品を取り付けている。これらの中空構造を有する部品は大型であり、剛性や寸法安定性も要求されるため、従来

の樹脂材料では一体成形が難しかった。しかしながら、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する本発明の樹脂組成物を使用すると一体成形が可能となり、これらの部品の部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

【0082】本発明の樹脂一体成形体は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。多層積層体を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。なお、このような多層積層体として、本発明の熱可塑性樹脂積層体を使用することもできる。

【0083】本発明の樹脂一体成形体は、最表面層に表皮材、意匠印刷層等の加飾層を設けることで意匠性、触感、質感を高め商品性を向上することができる。たとえば起毛シート、エンボス紋様シート、レーザー紋様シート、木目調シート等の表皮材を最表面層に設けた成形体は、ルーフ室内側、ピラーガーニッシュ類、インストルメントパネル等に用いることができる。前述の多層積層体を用いた場合には、意匠印刷層はその中間層に設けてもよく、表層を透明材とすることで光沢感、深み感を高めることができる。

【0084】また、本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体は、中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで断熱性能、遮音性能を向上させることができる。封入材としては、透明性が要求される場合は窒素、アルゴン、二酸化炭素、空気等の気体が好ましく、透明性が要求されない場合は前述の気体の他、封入時の加熱で液体状を示し封入後の常温では固体状になるパラフィン、ワックス等が好ましい。上記封入材により、夏期には車室内から冷熱の逃げ、外気の高熱の侵入を、冬期には温熱の逃げ、外気の冷熱の侵入を抑制し快適な車室内環境を維持できる。また二重壁で内に中空部を有する構造により、外部からの騒音エネルギーを緩和あるいは吸収し、静謐な車室内環境を確保できる。またフードに本構成体を適用すると、エンジンルームから放射音、放射熱を低減できる。

【0085】本発明の中空構造を有する一体成形体の製造方法は特に限定されず、一般的な真空圧空成形法、射出成形法、ブロー成形法、プレス成形法等を用いることができるが、例えば次の方法を好適に用いることができる。

【0086】一つ目の方法では、まず加圧流体導入経路を備えたホルダーに、本発明の樹脂組成物より成る2枚の樹脂シートを固定し、公知の方法でホルダーをシール

して2枚のシート間に密閉空間を形成する。各シートを荷重たわみ温度以上に加熱し開放状態の金型にセットし、次いで軟化したシートの外周部を金型で押圧して溶着する。溶着しつつあるいは溶着後に、2枚のシートの間の密閉空間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にして成形体が冷却するまで加圧流体圧を保持し中空構造を形成する。好ましくは真空引き孔を設けた金型を用い、シート拡張時に真空吸引を併用し金型面とシートの密着を高める。真空引きを用いると成形体の転写性を向上できる。すなわち、本発明の第十は、上記樹脂組成物を含んで成る樹脂シート2枚を加熱し、これを閉状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とする樹脂一体成形体の製造方法である。

【0087】二つ目の方法は、閉状態の金型内に溶融した本発明の樹脂組成物を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。

【0088】三つ目の方法は、開状態の金型キャビティ面に本発明の樹脂組成物を含んで成る樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を開状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する樹脂一体成形体の製造方法である。開状態の金型片面のキャビティ面に、たとえば本発明の樹脂組成物より成る樹脂シートを1枚インサートし、背面に溶融樹脂を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法、または2枚の樹脂シートを用い金型両面のキャビティ面にシートをインサートし、シート間に溶融樹脂を充填しキャビティ容積を拡大し加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。使用する充填樹脂としては、本発明の樹脂組成物を含んでなるシートと密着する樹脂であればよく、好ましくは本発明の樹脂組成物と溶解度パラメータ（S P 値）が近いものが良い。このような充填樹脂としては、上記熱可塑性樹脂積層体において使用する熱可塑性樹脂（D）のいずれか1種以上を使用することができる。

【0089】本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の適用部品としては、図13、14に示すように、例えばフード（131）、ドア（132）、バックドア（133）、ルーフ（134）、フェンダー（135）、ウインドウ（136）、トランクリッド（137）、センターコンソールボックス（141）、ピラーガーニッシュ（142）、インストルメントパネル（143）、ヘッドライニング等を挙げることができる。これらの部品

はインナー／アウターおよび付帯する部品やレインホース等を同時にかつ一体で成形でき、部品数の低減および工程数を短縮することができる。更に中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで付加的な機能を付与することができる。例えばフードではレインホースとの一体化や遮音・遮熱機能の付与が可能であり、ルーフではヘッドライニングとの一体化や断熱・遮音機能の付与が可能であり、ドアやフェンダーではインナー／アウターの一体化が可能である。

【0090】本発明の第十一は、上記樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に少なくともこれら二種類以上の機能を付与したことを特徴とする一体成形部品である。ここに異なる機能とは、例えば、インストルメントパネルのような表示機能、エアコンダクトなどの通風機能、ルーフレール等の固定機能などをいう。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性、耐薬品性等の多彩な機能を有するため、種々の機能の確保が期待される部材に応用することができ、これらを一体成形することで異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に二種類以上の機能が付与された一体成形部品とすることができる。これによって大型部品の一体化、いわゆるモジュール化やインテグレーション（統合化）に好適であり、高品質を維持しながら部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。例えば、大型内装部品である図15に示すインストルメントパネルは、現在、パネル部（151）とエアコンのエアダクトやケース（152）、クロスカービーム（ステアリングクロスメンバー）を別々に作り、これらを車の製造ラインで組み立てている。従来の樹脂材料でパネル部とエアコンのエアダクトやケースを一体成形しようとすると、大型かつ複雑な形状の部品のため成形収縮によるヒケや歪み、熱時の膨張などが課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いることでこのような課題が解決可能となる。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、このような一体成形により部品全体を構造体とすることが可能で、従来スチールが使用されているクロスカービーム（ステアリングクロスメンバー）を廃することが可能である。また本発明の樹脂組成物を用いることでスチールでは後付けする必要があったブラケット等も一体成形可能となる。また一体成形時に金型内に表皮材等の加飾材を投入しインサート成形することにより、加飾材との一体成形也可能になる。同様の効果は例えばドアに適用した場合でも得られる。現在のドアインナーパネルはスチール製が主で、ここにサイドウインドウ用のガイドレールやレギュレータ、ドアロック、スピーカ等の各種部品が製造ラインで組み付けられる。本発明の樹脂組成物を用いることでドアインナーパネル、ガイドレール、スピーカハウジング等を一体成形することができる。

【0091】図16に本発明の一体成形部品の他の例を示す。図16に示すように、大型外装部品であるルーフレール（161）を例にすると、前述した本発明の樹脂組成物製のルーフパネル（162）との一体成形が可能となる。ルーフレールは重量がかかり温度的にも厳しい環境で使用されるため、従来の樹脂材料では特に剛性と耐熱性が課題となっていた。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような課題が解決可能となる。同様の効果は例えばスポイラーに適用した場合でも得られ、前述した本発明の樹脂組成物製のトランクリッドとの一体成形が可能である。

【0092】図17に大型車体部品であるラジエーター・コアを示す。現在フロントエンドモジュールとして樹脂製のラジエーター・コアが世にでつつあるが、本発明の樹脂組成物を用いると、更に耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることでき、ファン・シャラウドやブラケット等も一体成形することができる。特に、本発明の樹脂組成物を用いると、ラジエーターのリザーバタンク、ヘッドランプカバー等の透明部を一体成形することができ、加えて、従来は別体であったバンパ・補強材の一体化も可能となる。また、エンジンルーム内部品であるエアクリーナーやスロットル・チャンバー等を例にすると、耐熱性と耐薬品性に優れ低線膨張の本発明の樹脂組成物を用いることで、これらを一体化することができる。従来からこのような一体化は試みられているが、エンジンルーム内は高温かつオイル等の薬品による厳しい環境であり、従来の樹脂材料ではこの対策が課題となっているが、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような課題が解決可能となる。同様の効果はインテークマニホールドやシリンドヘッドカバーに適用した場合でも得られ、前述の部品とともに一体成形することも可能である。

【0093】本発明の一体成形部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することができる。このような多層積層体として、上記熱可塑性樹脂積層体がある。

【0094】本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性にも優れるため、一体成形部品とした場合には、例えばスロットル・チャンバーのような可動部と非可動部を有する部品の用途に好適である。すなわち、自動車の吸排気系部品やエアコンユニット内には、可動部と非可動部を有する部品が多数用いられている。これらの部品は主に空気などの気体の流

れを制御するものであり、気体を流路となる筒状の部品と気体の流れを制御する開閉可能な蓋から構成され、例えばスロットルチャンバーやエアコンユニット内の各ドアが例示できるが、これらの部品では気密性が重要である。従来の樹脂材料を用いてこれらの部品の筒状部分と蓋部分を形成すると、成形収縮率や熱膨張率が大きいため、寸法精度が上げられず、開閉部分の気密性が課題となる。また、特にエンジルーム内の部品に適用する場合、耐熱性も要求されるため、この点も課題となつた。しかし、低熱膨張率、低熱収縮率、高耐熱性を有する本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの課題が解決可能となり、気密性に優れた部品とすることができる。更に本発明の樹脂組成物は高剛性なためこれらの部品の軽量化とそれによるレスポンスの向上が可能となる。

【0095】本発明の可動部と非可動部を有する成形体は、例えば射出成形法を用いて可動部と非可動部を別々に成形した後、これらを組み立ててもよいが、例えば二色成形法等の方法で可動部と非可動部を一体成形することが好ましい。気密性がより向上し、また工程数や部品数の低減が可能になるためである。図18に示すスロットルチャンバーを例に取ると、例えば次の方法で製造することができる。

【0096】スロットルチャンバーは非可動部である筒状のチャンバー部(181)と可動部である開閉バルブ(182)および開閉バルブ(183)とを有する。まず、二色成形用金型内に、開閉バルブ用金属製シャフトをセットし、次に円筒状のチャンバーを射出成形し、続いて円盤状の開閉バルブを成形するためにスライドコアを後退して円盤状の開閉バルブを射出成形する。このとき金属製シャフトと円盤状の開閉バルブが一体化される。本発明によれば、可動部が気体流動を制御する開閉蓋であり非可動部は流動気体を導入する筒状成形品にも、好ましく応用することができる。

【0097】本発明の樹脂組成物は、炭化水素系燃料の遮断性、ガスバリア性、耐薬品性に優れるため、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、例えば、車両用の燃料タンク等の一連の燃料系部品、灯油容器等家庭用品の用途に好適である。図19に、このような部品や容器である、自動車等の車両における樹脂製燃料タンクを示す。フィラーチューブ(191)を介して炭化水素系燃料であるガソリンが燃料タンク(192)に注入・貯蔵され、ついで当該ガソリンが燃料ポンプ(193)によりエンジン(194)に圧送される形式の燃料系システムとなっている。燃料系部品において本発明の樹脂組成物が適用できる部品としては、燃料タンク(192)、フィラーキャップ(195)、ペントチューブ(196)、フューエルホース(197)、フューエルカットオフバルブ、デリバリーパイプ、エバポチューブ、リターンチューブ、フューエルセンダーモデュール等が挙げられる。燃料タンクはこれら車両の燃料系システム部品

の中で最大規模の部品である。近年樹脂化が進み、部品形状の自由度増の効果により金属製に比べ貯蔵燃料量が約10リットルほど増大、かつ重量も25%程度軽減された。この利点から燃料タンクの樹脂化への期待が一層高まっている。ここで燃料タンクの樹脂化の現状と課題について詳述する。

【0098】従来から、母材樹脂としてオレフィン系のHDPE(高密度ポリエチレン)が使用され、その工法として吹き込み法で成形が行われてきた。これらの材料と工法には大きな変化はなかったが、タンクの層構造は大きく変化した。例えば、当初は単層型燃料タンクであったが、炭化水素の蒸散規制法の施行に伴い、炭化水素の透過低減のため燃料タンクの多層化が余儀なくされた。その結果、現在燃料タンクはHDPE/PA(ポリアミド)またはHDPE/EVOH(エチレン酢酸ビニル共重合体)の両端をHDPEで構成する3種5層からなる多層構造タンクが主流となった。この場合の成形は、従来と同じ吹き込成形である。

【0099】上記単層型燃料タンクにおいて、タンクから多くの炭化水素系燃料が透過するのは両者の相溶性が良いことが原因と考えられる。相溶の尺度であるSP値はHDPEが7.9、炭化水素系燃料が6~8であり、両者は同じ領域にある。一方、多層体からなるタンクに用いるPAのSP値は13.6で、炭化水素系燃料とのSP値の開きが大きく、換言すれば相溶性が悪い領域にある。このことから多層体燃料タンクにおけるPA材は、炭化水素系燃料のタンク外への透過を阻止するバリアー層として設置されたのである。しかしながら、該多層体燃料タンクの創出により炭化水素の蒸散規制法を満たす技法が確立されたが、成形工程が煩雑で大幅な価格上昇を招いた。加えて複数の樹脂の積層構造としたためリサイクルの円滑性が失われ、リサイクル社会という時代の要請に応えがたい新たな課題を残した。

【0100】これに対し、本発明の樹脂組成物中の改質シリカ組成物はシラノール基を残しているためSP値は11を超え、前述のPAやEVOHに相当する炭化水素系燃料の透過阻止の機能がある。また、本発明の樹脂組成物の主たる成分は、アクリル等の極性基を有するSP値が11以上の樹脂が主体であり、炭化水素系燃料としてのガソリンとは馴染みにくく、換言すれば相溶性が悪い材料構成となり、燃料タンクとしてより望ましい材料である。従って、本発明の樹脂組成物を用いれば、単層型でも炭化水素の蒸散法規制を満たす車両用の燃料タンクを提供することができる事が判明した。これによって製造コストの低減が図れ、かつリサイクルの社会的要請に応えることもできるようになった。なお、車両用の燃料タンク以外にも、本発明の樹脂組成物は灯油容器等家庭用品に用いいることもできる。これにより灯油の大気への蒸散が軽減され、地球環境の保全に寄与することができる。

## 【0101】

【実施例】次に、本発明に係る樹脂組成物およびその製造方法の実施例について詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0102】(実施例1) 精製したメチルメタクリレート190gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、および表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これと1.5gのAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例1とする。

【0103】(実施例2) 精製したメチルメタクリレート190gとメタクリルアミド10g、および表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例2とする。

【0104】(実施例3) 精製したメチルメタクリレート190gと2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート10g、および表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例3とする。

【0105】(実施例4) 精製したメチルメタクリレート190gとメチルビニルケトン10g、および表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例4とする。

【0106】(実施例5) 精製したメチルメタクリレート190gとグリシジルメタクリレート10g、および表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例5とする。

【0107】(実施例6) 精製したメチルメタクリレート190gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、および表面を疎水化処理したチタニア化合物粉末(石原産業(株)製:TT0-51(C)、平均一次粒子径10~30nm、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ステアリン酸処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを実施例6とする。

【0108】(比較例1) 精製したメチルメタクリレート200g、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを比較例1とする。

【0109】(比較例2) 精製したメチルメタクリレート200gと表面を疎水化処理したシリカ化合物粉末(日本エロジル(株)製:AEROSIL R974、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン処理)22gを予め十分混合し、これとAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)1.5g、ドデシル硫酸ナトリウム1.5g、リン酸一水素ナトリウム20g、水800gを3つロフラスコに入れ、窒素置換しながら液温を80℃に保ち、強攪拌し約6時間反応させた。反応後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形して試験片を得た。これを比較例2とする。

31

後、生成物をろ過し、十分に水で洗浄した後、減圧乾燥し、粒状の所望の樹脂組成物を得た。これを加熱プレス成形し試験片を得た。これを比較例2とする。

【0110】(評価方法) 続いて、上記の各試験片について以下の物性評価を行なった。評価結果を表1にまとめた。

【0111】曲げ弾性率(6.4mm棒)：試験方法はASTM D790に準拠した。

\* 【表1】

	曲げ弾性率(GPa)	全光線透過率(%)	アイソット衝撃強度(J/m)	$\Delta\nu\text{OH}$
実施例1	3.6	90	15.0	$350\text{cm}^{-1}$
実施例2	4.0	90	15.2	$550\text{cm}^{-1}$
実施例3	4.2	90	15.5	$970\text{cm}^{-1}$
実施例4	3.6	90	15.1	$340\text{cm}^{-1}$
実施例5	3.8	90	15.1	$480\text{cm}^{-1}$
実施例6	3.4	89	15.0	$320\text{cm}^{-1}$
比較例1	3.0	93	16.0	—
比較例2	3.5	91	12.8	—

【0116】実施例1～6で得た樹脂組成物からなる試験片は、比較例1に比べ何れも剛性の大幅な向上が認められ、かつ透明性および衝撃強度の著しい低下は確認されなかつた。一方、比較例2は同様に剛性の大幅な向上は確認されないが、衝撃強度の低下が大きかつた。以上のように実施例は、何れの比較例に対しても曲げ弾性率とアイソット衝撃強度に優れ、かつ十分な全光線透過率を有することが明らかであった。

【0117】さらに本発明の積層体を調製し、下記の項目について評価を行なった。

【0118】<積層体の評価法>

全光線透過率(%)：ハイズメーター(HM-65 村上色彩研究所製)で測定した。○：≥90、×：<90として評価した。

【0119】ロックウエル硬度：ロックウエル硬度計(Mスケール)で測定した。○：≥95、×：<95として評価した。

【0120】曲げ弾性率：オートグラフ(DCS-10 T 島津製作所製)で測定した。○：≥3500MPa、×：<3500MPaとして評価した。

【0121】耐衝撃性：200×200mmの積層体を180×180mmの枠で全周固定し、JIS-R3212の耐衝撃性試験法相当の鋼球を高さを変え自由落下させ亀裂が発生する高さを測定した。○：≥3m、×：<3mとして評価した。

【0122】層間の剥離有無：作成した積層体を約90度に折り曲げて層間の剥離有無を目視で判断した。○：

\* 【0112】全光線透過率(t=2mm)：試験方法はASTM D1003に準拠した。

【0113】アイソット衝撃強度(6.4mmノット付)：試験方法はASTM D256に準拠した。

【0114】赤外吸収スペクトルのピークシフト量( $\Delta\nu\text{OH}$ )を算出した。

【0115】

\* 【表1】

32

剥離無し、×：剥離有りとして評価した。

【0123】ソリの有無：積層体より100×50mmの試験片を切り出し、110℃オーブン×2H→室温×2H以上放冷のサイクルを10回繰り返した後のソリの有無を目視で判断した(n=3)。○：ソリ無し、×：ソリ有りとして評価した。

30 【0124】(実施例7)実施例1の樹脂組成物とポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチックス製のユーピロンE200U)を2台の押し出し機で3つのスリットを持つTダイを使い300mm幅の積層体を調製した。

【0125】上層はシリカ含有アクリル樹脂層(樹脂組成物(C))、中間層はシリカを含まないポリカーボネート樹脂層(樹脂(D))、下層は上層と同じシリカ含有アクリル樹脂層(樹脂組成物(C))の3層構造で、各層の厚さが1/3/1mmの積層体を得た。評価結果を表2に示す。なお、表2における総合評価は、○：評価項目が全て○、×：評価項目に1項目以上の×があるとした。

40 【0126】(実施例8)シリカ含有アクリル樹脂層(樹脂組成物(C))として、シリカ化合物の含有量を該樹脂組成物(C)中に1質量%にしたものを使用した以外は、実施例7と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

【0127】(実施例9)シリカ含有アクリル樹脂層(樹脂組成物(C))として、シリカ化合物の含有量を該樹脂組成物(C)中に30質量%にしたものを使用し

50

た以外は、実施例7と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

【0128】(実施例10)押し出し機の吐量を下げ、またTダイのスリット間隙を調整し、表層の樹脂組成物(C)の厚さを0.1mmに、中間層の樹脂(D)を0.3mmに、下層の樹脂組成物(C)を0.1mmにした以外は実施例7と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

【0129】(実施例11)押し出し機の吐量を増し、またTダイのスリット間隙を調整して、表層の樹脂組成物(C)を2mm厚さに、中間層の樹脂(D)を6mm厚さに、下層の樹脂組成物(C)を2mm厚さにした以外は実施例7と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

\*【0130】(実施例12)押し出し機の吐量を調整し、またTダイを5層の積層が可能なTダイにして樹脂組成物(C)と樹脂(D)が交互に積層された5層の積層体を得た。樹脂層構成は、C/D/C/D/Cで各層の厚さは、0.7/1.5/0.6/1.5/0.7mmにした以外は、実施例7と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

【0131】(比較例3)シリカを配合しないアクリル樹脂(以下樹脂(C')と称する)を用いた以外は実施例7と同じ条件で5mm厚さの3層積層体を得て評価した。評価結果を表2に示す。

【0132】

【表2】

\*

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3
供試料	積層数 積層構成(*1) 積層厚(mm) シリカ量(質量%)	3 C/D/C 5 5	3 C/D/C 5 1	3 C/D/C 0.5 30	3 C/D/C 1.0 5	5 C/D/C/D/C 5 5	3 C'/D/C' 5 0
評価	全光線透過率 ロックウル硬度 曲げ弾性率 耐衝撃性 層間剥離の有無 ツリの有無 総合判断	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ × ○ ○ ○ ○ ×

\*1:積層構成のC:アクリル系樹脂+疎水化処理したシリカ

積層構成のD:ポリカルボネート樹脂(シリカ含有無し)

積層構成のC':アクリル系樹脂(シリカ含有無し)

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図2】図2a、図2bは、本発明に係る樹脂組成物の車両用外板用途の一例を示す説明図である。

【図3】図3は、本発明に係る樹脂組成物の樹脂ウインドウ用途の一例を示す説明図である。

【図4】図4は、本発明に係る樹脂製ワイパーシステムの模式図である。

【図5】図5は、本発明に係る樹脂製ドアミラーステーの車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図6】図6は、本発明に係る透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形したインストルメントパネルを示す図である。

【図7】図7は、本発明に係る樹脂製ミラー、樹脂製ウインドウを示す図である。

【図8】図8は、本発明の樹脂製ランプリフレクターを用いたヘッドランプ部を示す横断面図である。

【図9】図9は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図10】図10は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図11】図11は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図12】図12は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図13】図13は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図14】図14は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図15】図15は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図16】図16は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図17】 図17は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図18】 図18は、本発明に係る樹脂組成物を用いた可動部と非可動部を有する成形体の一例を示す図であり、図18Aは該成形体の横断面図、図18Bは該成形体の上面図である。

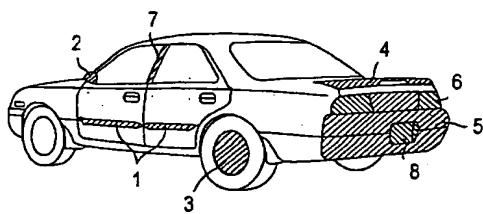
【図19】 図19は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

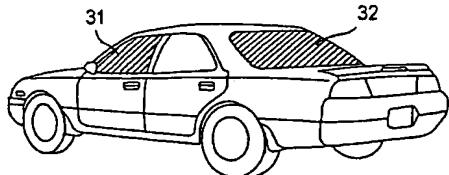
1…ドアモール、2…ドアミラーのフレーム枠、3…ホイールキャップ、4…スポイラー、5…バンパー、6…ウインカーレンズ、7…ピラーガーニッシュ、8…リアフィニッシャー、21…フロントフェンダー、22…ドアパネル、23…ルーフパネル、31…サイドガラス、32…リアガラス、41…ワイパーーム、42…ワイバーブレード、43…弾性を有する支持部分、44…軟らかいゴム部分、45…ワイパーーム固定用ナット穴、51…ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、52…ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、53…ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体、54…バックドア・ガラス一体樹脂成形体、55…ドア・ガラス一体樹脂成形体、61…インストルメントパネル、62…計器類のカバー、71…フロントウインドウ、72…ドアウンドウ、73…リヤウンドウ、74…樹脂製サイドミラー、81…車体側基体、82…ア

ウタ部材、83…リフレクター、84…バルブ、85…光軸調整器、86…アウタレンズ、91…ラジエーターハウジング、92…冷却液リザーバタンク、93…ウォシャータンクインレット、94…電気部品ハウジング、95…ブレーキオイルタンク、96…シリンダー・ヘッドカバー、101…エンジンボディー、102…タイミングチェーン、103…ガスケット、104…フロント・チェーン・ケース、111…ウォーターパイプ、112…オーリング、113…ウォーター・ポンプハウジング、114…ウォーター・ポンプインペラ、115…ウォーター・ポンプ、116…ウォーター・ポンプブーリ、121…ウォーター・パイプ、122…サーモスタットハウジング、123…サーモスタット、124…ウォーター・インレット、131…フード、132…ドア、133…バックドア、134…ルーフ、135…フェンダー、136…ウインドウ、137…トランクリッド、141…センターコンソールボックス、142…ピラーガーニッシュ、143…インストルメントパネル、151…パネル部、152…エアコンのエアダクトおよびケース、161…ルーフフレール、162…ルーフパネル、181…チャンバー部、182…開閉バルブ、183…開閉バルブ、191…フィラーチューブ、192…燃料タンク、193…燃料ポンプ、194…エンジン、195…フィラーキャップ、196…ベントチューブ、197…フューエルホース、198…空気室。

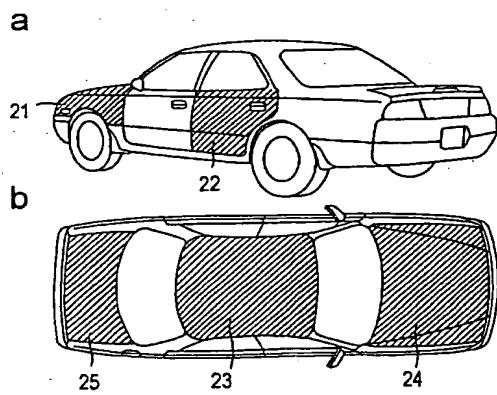
【図1】



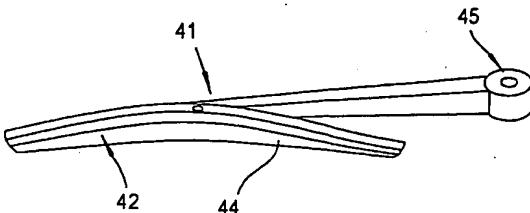
【図3】



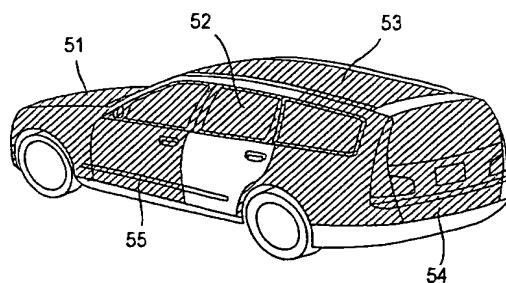
【図2】



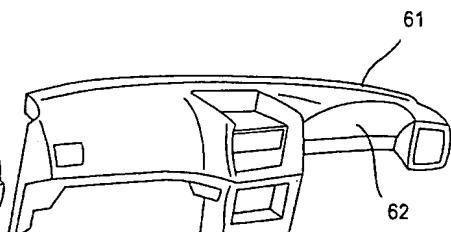
【図4】



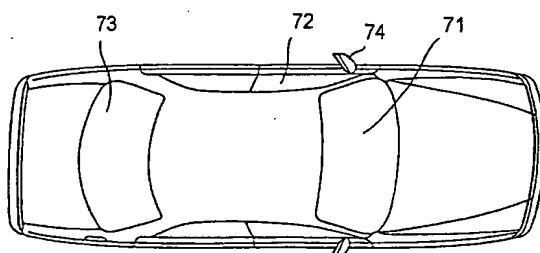
【図5】



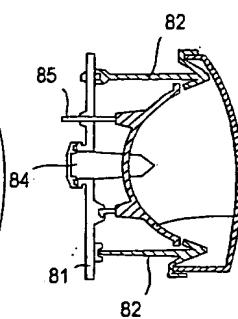
【図6】



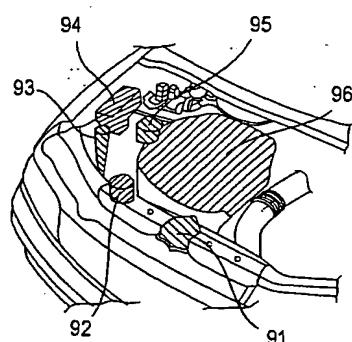
【図7】



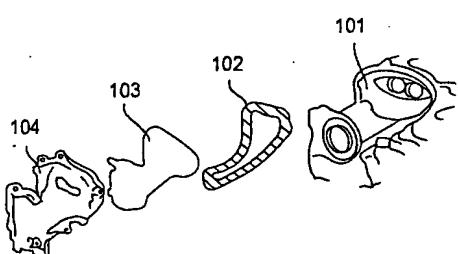
【図8】



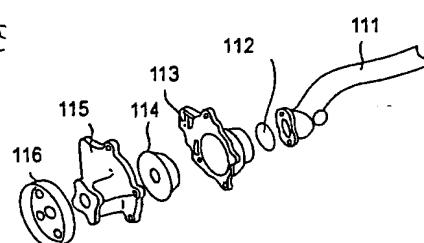
【図9】



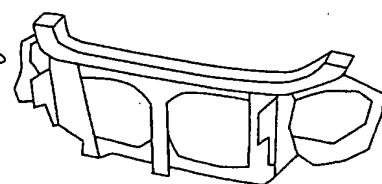
【図10】



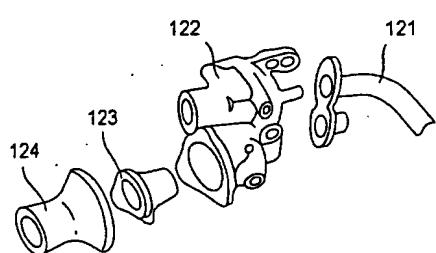
【図11】



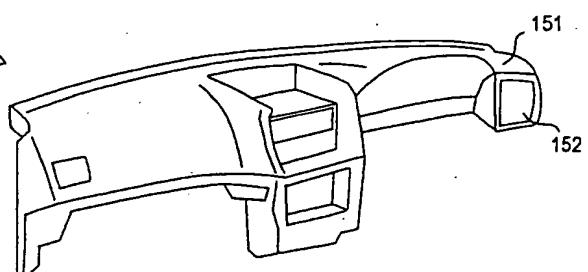
【図17】



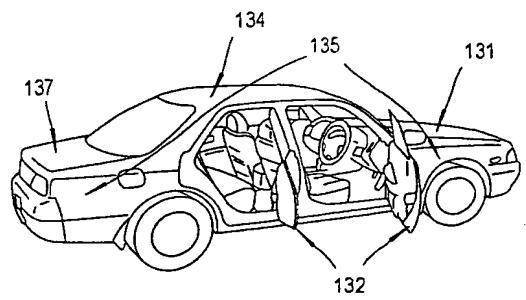
【図12】



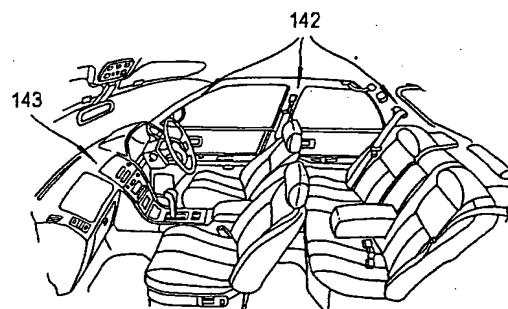
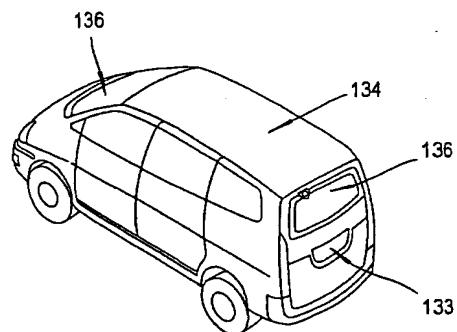
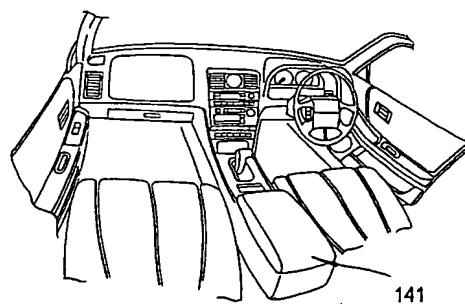
【図15】



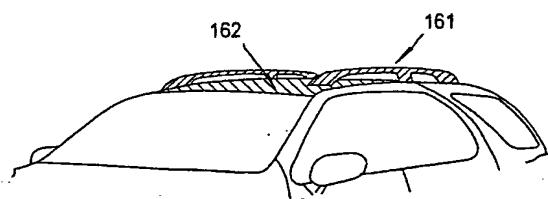
【図13】



【図14】

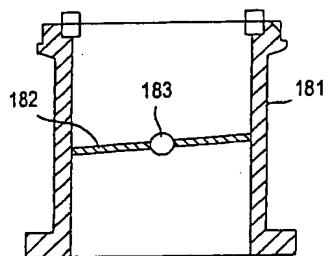


【図16】

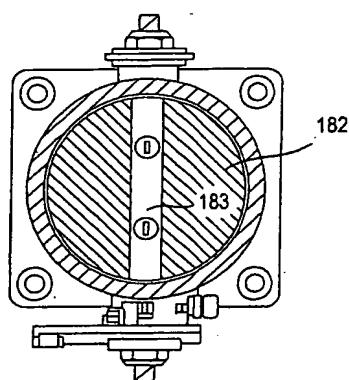


【図18】

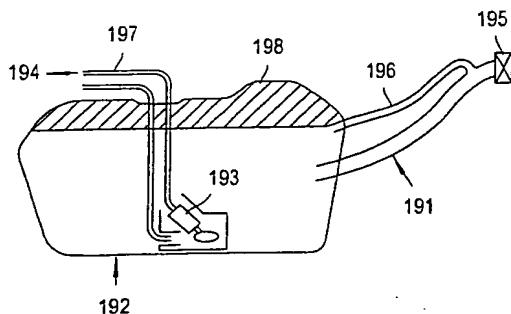
A



B



[図19]



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
B 6 0 R	1/06	B 6 0 R	13/02 C 3 D 0 5 3
	13/02		13/04 A 3 E 0 3 3
	13/04		19/03 C 4 F 1 0 0
	19/03	B 6 0 S	1/38 Z 4 J 0 0 2
B 6 0 S	1/38	B 6 2 D	25/02 A
B 6 2 D	25/02		25/06 A
	25/06		25/16
	25/10	C 0 8 K	9/00
	25/16	B 6 2 D	25/10 A
B 6 5 D	1/09	B 6 0 K	15/02 A
C 0 8 K	9/00	B 6 5 D	1/00 B
 (72)発明者 矢野 彰一郎			
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学 校法人 日本大学内			
 (72)発明者 澤口 孝志			
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学 校法人 日本大学内			
 (72)発明者 近澤 正敏			
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京 都立大学内			
 (72)発明者 武井 孝			
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京 都立大学内			
 (72)発明者 伊藤 智啓			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 中島 正雄			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 清野 俊			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 甲斐 康朗			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 鳥居 信吉			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 半田 浩一			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 鈴木 克彦			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			
 (72)発明者 上杉 繁治			
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内			

Fターム(参考) 3D003 AA01 BB01 CA38 CA55  
3D004 AA01 BA01 CA01  
3D023 AA01 AB01 AC01 AD02 BA01  
BB10 BC00 BD08 BE02  
3D025 AE05 AE09 AE14  
3D038 CC20  
3D053 FF29 GG06 HH10  
3E033 AA09 BA23 BB08 CA03 CA06  
CA18 FA03  
4F100 AA17A AA17C AA20A AA20C  
AK01B AK01D AK25A AK25C  
AK45B AK45D BA02 BA03  
BA04 BA07 BA15 EJ172  
EJ42 EJ422 GB32 JB16B  
JB16D JK01 JK09 JK12  
JN01 YY00A YY00C  
4J002 BC021 BE001 BG041 BG051  
BG061 BG071 BG131 CD191  
DJ016 FA086 FB086 FD016  
GG01 GN00